

# Method and apparatus for controlled introduction of a reducing agent into a nitrogen oxide-containing exhaust gas

**Publication number:** JP8509795T

**Publication date:** 1996-10-15

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

**- international:** *B01D53/30; B01D53/86; B01D53/94; F01N3/20; F02B3/06; B01D53/30; B01D53/86; B01D53/94; F01N3/20; F02B3/00; (IPC1-7): F01N3/08; B01D53/86; B01D53/94; F01N3/08; F01N3/20; F01N9/00*

**- european:** B01D53/30; B01D53/86Y; B01D53/94F2; B01D53/94Y; F01N3/20D

**Application number:** JP19940524796T 19940427

**Priority number(s):** WO1994DE00463 19940427; DE19934315278 19930507

**Also published as:**

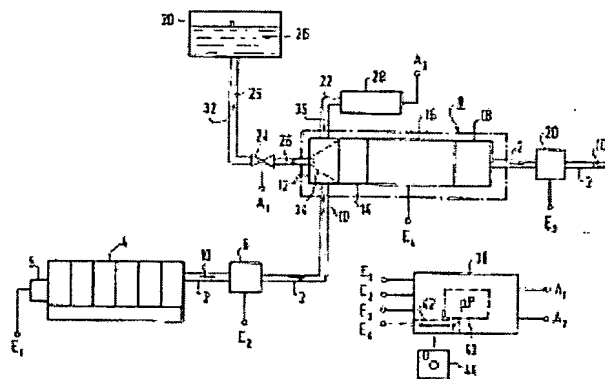
WO9427035 (A)  
US5628186 (A1)  
EP0697062 (A0)  
DE4315278 (A1)  
EP0697062 (B1)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP8509795T

Abstract of corresponding document: **US5628186**

A method for the controlled introduction of a reducing agent into a nitrogen oxide-containing exhaust gas leaving an internal combustion engine through an exhaust line having a catalytic converter built in for reducing nitrogen oxide, includes detecting at least one operation-relevant parameter of the exhaust gas, of the catalytic converter and optionally of the engine to determine the nitrogen oxide rate. An intermediate value is determined for the reducing agent rate as a function of the nitrogen oxide rate. The intermediate value is reduced by a rate of the reducing agent desorbed by the catalytic converter or raised by a rate of the reducing agent adsorbed by the catalytic converter. An apparatus for performing the method includes a control unit. A device detects at least one operation-relevant parameter of the exhaust gas, of the catalytic converter and optionally of the engine. A reducing agent supply unit introduces the reducing agent into the exhaust line upstream of the catalytic converter. The control unit is intended to adjust a rate of the reducing agent introduced into the exhaust gas as a function of the parameters, while taking into account a rate of the reducing agent adsorbed by the catalytic converter or desorbed by the catalytic converter.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

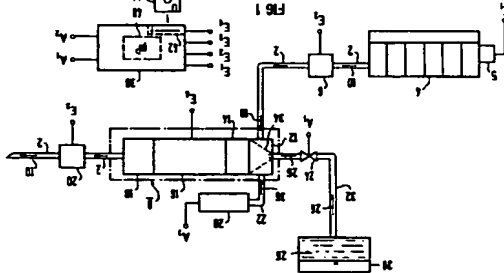
(10) 日本国特許庁 (J P) (12) 公表特許公報 (A) (11) 特許出願公表番号  
特表平8-509795  
(43) 公表日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I
F 0 1 N 3/08		9150-3G	F 0 1 N 3/08 H
B 0 1 D 53/96	Z A B	9150-3G	G
		9150-3G	L
F 0 1 N 3/08		9150-3G	9/00
3/20		9538-4D	B 0 1 D 53/96 1 0 1 A
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号 特願平8-524796 (71) 出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト			
(80) (22) 出願日 平成6年(1994)4月27日	ドイツ連邦共和国 デー-80333 ミュン		
(85) 優先文出日 平成7年(1995)11月6日	ヘン ウイツテルスバツヒアープラツツ		
(86) 国際出願番号 P C T / D E 9 4 / 0 0 4 6 3	2		
(87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 7 0 3 6	(72) 発明者 シュメルツ、ヘルムート		
(87) 国際公開日 平成6年(1994)11月24日	ドイツ連邦共和国 デー-83209 プリー		
(31) 優先権主張番号 P 4 3 1 5 2 7 8 , 3	ン ルードルフ・ジーク・シュトラッセ		
(32) 優先日 1993年5月7日	14		
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)	(74) 代理人 弁理士 富村 謙		
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E , D K , F S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M C , N L , P T , S E ) , J P , U S			

(54) 発明の名称 窒素酸化物含有排ガス中に還元剤を制御下に投入する方法及び装置

(57) 要約

ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる窒素酸化物を S C R 法により脱硝触媒で同時に還元剤 (大抵はアンモニア) の存在下に触媒により還元するため、あらゆる作動状態で窒素酸化物に対して最高程度の効率を同時に無視し得るほどの還元剤のスリップで還元することは現在のことろ知られていない。これに対して本発明は、排ガス (10) に入れられる還元剤の還元剤分量  $M_R$  を少なくとも排ガス (10) の作動に関連するパラメータ、少なくとも触媒ユニット (8) の作動に関連するパラメータ及び燃焼台によって少なくともエンジン (4) の作動に関連するパラメータに関連して制御するものである。それにより還元剤 (16) の配置時に排ガス (10) に含まれている窒素酸化物分量  $M_{NOx}$ 、触媒ユニット (8) の触媒活性度  $k$  及びその圧力及び温度推移、還元剤 (26) に対する触媒ユニット (8) の吸着及び脱離特性並びに触媒ユニット (8) における劣化及び焼作用を考慮し、触媒ユニット (38) により排ガスに入られる還元剤分量  $M_R$  の調整が達成される。本発明は原理的に連続空気で作動されるあらゆる内蔵機関におい



【特許請求の範囲】

1. 窒素酸化物を低減するために排ガス導管 (2) 内に組み込まれている触媒ユニット (8) を有する内蔵機関 (4) の窒素酸化物含有排ガス (10) に還元剤 (26) を制御下に投入する方法において、排ガス (10) に入れられる還元剤の還元剤分量  $M_R$  を少なくとも排ガス (10) の作動に関連するパラメータ、少なくとも触媒ユニット (8) の作動に関連するパラメータ及び燃焼台によって少なくともエンジン (4) の作動に関連するパラメータによって調整することを特徴とする窒素酸化物含有排ガスに還元剤を制御下に投入する方法。
2. エンジン (4) の作動に関連するパラメータとして空気質量流量 (L M)、燃料噴射装置の位置に相応する制御棒ストローク (G P)、給気圧力 (L D) 及び  $\phi$  又はエンジン回転数 (M D) が用いられることを特徴とする請求項 1 記載の方法。
3. 排ガス (10) の作動に関連するパラメータとして排ガス (10) の温度 (A T)、その圧力 (A P)、その質量流量 (A M) 及びその窒素酸化物濃度 (C  $M_{NOx}$ ) が、有利にはそれらすべてが一括に用いられることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。
4. 触媒ユニット (8) の作動に関連するパラメータとして触媒ユニットの温度 (K T)、圧力及び温度推移 (k (p) 及び k (T)) を有する触媒活性度  $k$ 、圧力及び温度推移 (C (p) 及び C (T)) を有する還元剤 (26) のための比蓄積容量 (C r) 及び例えば触媒活性コンパウンドの重量、形状及び熱移動のような物理量が、有利にはそれらすべてが一括に用いられることを特徴とする請求項 1 ないし 3 の 1 つに記載の方法。
5. 排ガス (10) 中に含まれている窒素酸化物の窒素酸化物分量  $M_{NOx}$  に相応する還元剤分量  $M_R$  を求め、場合によっては触媒ユニット (8) から脱離される還元剤分量  $M_R$  だけ減らすか或は触媒ユニット (8) により吸着される還元剤分量  $M_R$  だけ増やすことを特徴とする請求項 1 ないし 4 の 1 つに記載の方法。
6. 脱離される還元剤分量  $M_R$  及び吸着される還元剤分量  $M_A$  を求める際に、還元剤の比蓄積容量 C r が排ガス温度の上昇と共に低下し、排ガス圧力の上昇と共に

増加するように配適することを特徴とする請求項 5 記載の方法。

7. 急激な負荷の上昇を起こす制御瞬時ストロークの一時的変化の際に既に触媒ユニット (8) の温度  $T$  を予め計算することによって中間値を減らすことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

8. 突然に触媒ユニット (8) に生じる温度降下で初めて中間値を増すことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

9. 触媒ユニット (8) が最大の触媒活性度  $k_{max}$  を有している温度  $T$  ( $k_{max}$ ) よりも触媒ユニット (8) の排ガス温度が低い場合、山間値  $Z_1$  ( $Mt$ ) を排ガス温度の降下と共に下げ、排ガス温度の上昇と共に上げることを特徴とする請求項 5 ないし 8 の 1 つに記載の方法。

10. 触媒ユニット (8) が最大触媒活性度  $k_{max}$  を有している温度  $T$  ( $k_{max}$ ) よりも触媒ユニット (8) の排ガス温度が高い場合、中間値  $Z_1$  ( $Mt$ ) を排ガス温度の上昇と共に下げ、排ガス温度の降下と共に上げることを特徴とする請求項 5 ないし 9 の 1 つに記載の方法。

11. 触媒ユニット (8) が設定されている最大空燃速度を超えた場合中間値を減らすことを特徴とする請求項 5 ないし 10 の 1 つに記載の方法。

12. 作動時間  $t_a$  が増すと共に中間値を減らすことを特徴とする請求項 5 ないし 11 の 1 つに記載の方法。

13. 中間値を作動時間  $t_a$  で評価される触媒ユニット (8) の排ガス温度に応じて減らすことを特徴とする請求項 12 記載の方法。

14. 内燃機関 (4) の作動を開始する前に触媒ユニット (8) を還元剤 (26) 及び酸化水素からブルーバーナにより解放することを特徴とする請求項 1 ないし 13 の 1 つに記載の方法。

15. 窒素酸化物を低減するため排ガス導管 (2) 内に取付られた触媒ユニット (8) を有する内燃機関 (4) の窒素酸化物含有排ガス (10) 中に還元剤 (26) を同即下に投入するための装置において、制御ユニット (38)、少なくとも排ガス (10) の作動に関連するパラメータ、少なくとも触媒ユニット (8) の作動に関連するパラメータ及び場合によっては少なくともエンジン (4) の作

動に関連するパラメータを検出するためにこの制御ユニット (38) に付設されている手段 (5、6、20、42、44)、及び還元剤 (26) を触媒ユニット (8) の前で排ガス (10) の流れ方向に排ガス導管 (2) に入れる制御ユニット (38) に付設されている還元剤供給ユニット (24、30、32) を備えており、その際制御ユニット (38) が排ガス (10) に入れられる還元剤分量  $M$  を作動に関連するパラメータに関連して調整するために備えられていることを特徴とする特に請求項 1 ないし 14 による方法を実施するための装置。

16. 触媒ユニット (8) が排ガスの流れ方向に加水分解触媒 (14)、脱硝触媒 (16) 及び場合によっては酸化触媒 (18) を順次含んでいることを特徴とする請求項 15 記載の装置。

17. 還元剤供給ユニット (24、30、32) が制御ユニット (38) により調整可能な還元剤 (26)、有利には水性尿素溶液のための注入弁 (24) を有していることを特徴とする請求項 15 又は 16 記載の装置。

18. 制御ユニット (38) が還元剤分量  $M_a$  を求めるために排ガス (10)、触媒ユニット (8) 及び場合によってはエンジン (4) の作動に関連する全てのパラメータのためのメモリを有しており、前記手段 (5、6、20、42、44) がそれらの番号で還元剤分量  $M_a$  に対して適切な記憶値を呼び出し、その際記憶値は還元剤供給ユニット (24、30、32) を制御するため制御ユニット (38) の出力端子 (A1) に導かれることを特徴とする請求項 14 ないし 17 の 1 つに記載の装置。

19. 制御ユニット (38) がマイクロプロセッササブユニット (40) を有しており、このサブユニットがプログラムにより前記手段 (5、6、20、42、44) により検出される排ガス (10)、触媒ユニット (8) 及び場合によってはエンジン (4) の作動に関連するパラメータから還元剤分量  $M_a$  を求めることを特徴とする請求項 14 ないし 17 の 1 つに記載の装置。

けん引の際内燃機関は種々の負荷及び回転数で作動される。これは単位時間に生じる窒素酸化物量及び排ガスの質量流量及び排ガス温度が大きな変動を受けることを意味する。これまで単位時間に排ガス中に入れられる還元剤量を、内燃機関の作動状態に際断なく窒素酸化物に対する高い分解率と同時に極く僅かな還元剤のスリップ（割合分）を達成するように調整するための解決法は知られていない。そのうえアンモニアは毒性があり、約 5 ppm の濃度だけで既に若しい臭気で人間を悩ますことは問題である。この理由からアンモニアのスリップは完全に回避されなければならない。

従って本発明の問題は、上記の要件を満たして窒素含有排ガス中に還元剤を制御下に投入する方法及び装置を提供することにある。

この問題は本発明によりまず方法に関しては、排ガス中に入れられる還元剤分量  $M_A$  を少なくとも排ガスの作動に関連するパラメータにより、少なくとも触媒ユニットの作動に関連するパラメータにより及び場合によっては少なくともエンジンの作動に関連するパラメータにより調整することで解決される。

またこの問題は装置に関しては本発明により、制御ユニットと、少なくとも排ガスの作動に関連するパラメータ、少なくとも触媒ユニットの作動に関連するパラメータ及び場合によっては少なくともエンジンの作動に関連するパラメータを検出するために制御ユニットに付設されている手段と、還元剤を触媒ユニットの前で排ガスの流れ方向に排ガス導管に入れるための制御ユニットに付設されている還元剤供給ユニットとを備え、その制御ユニットが作動に関連するパラメータに関連して排ガスに入れられる還元剤分量  $M_A$  を調整するために用いられることにより解決される。

こうして、作動に関連するパラメータの連続的又は非連続的分析及び評価により特徴づけられる内燃機関のあらゆる作動状態に対して排ガス中に入れられる還元剤分量  $M_A$  が窒素酸化物を完全に触媒反応させるのに十分であることが達成される。しかしまた還元剤分量  $M_A$  は同時に還元剤のスリップが回避されるように調整される。特に触媒の作動に関連するパラメータを利用することによって還元剤分量  $M_A$  のこの正確な調整が達成される。

エンジンにより供給される単位時間当りの窒素酸化物量（以後窒素酸化物分量

【発明の詳細な説明】

窒素酸化物含有排ガス中に還元剤を制御下に投入する方法及び装置

本発明は、窒素酸化物を低減するため排ガス導管中に組み込まれた触媒ユニットを有する内燃機関の窒素含有排ガス中に還元剤を制御下に投入する方法及び装置に関する。

内燃機関のけん引時の化石燃料の使用は排ガス中の有害物質により比較的交通量の激しい地域、即ちとりわけ工業国等では大きな問題となっている。有害物質としてはとりわけ例えば酸性雨及びスモッグのような公知の環境問題の原因となる窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素、硫黄酸化物及び煤を挙げることができる。

環境意識の増大及び有害物質の排除に関する厳しい法律上の規制に対して上述の有害物質の排出の低減に寄与する多数の触媒及び煤フィルタが開発されてきている。オットーエンジンの排ガス中の有害物質を低減するには例えば炭化水素及び一酸化炭素が窒素酸化物及び残留炭素と共に二酸化炭素、窒素及び／又は水に圈換される貴金属含有触媒が公知である。ディーゼルエンジンの有害物質の排出を低減するには排ガス中に含まれる煤の粒子を抑制するいわゆる粒子フィルタが公知である。煤粒子は粒子フィルタ内で焼成することにより除去される。更に最近いろいろいるところでディーゼルエンジンの排ガス中の窒素酸化物含有量を著しく低下させることができる可調整ディーゼル触媒が開発されている。しかしこれは、オットーエンジンを有する車両で化学量論的な燃焼に使用されるような公知の貴金属触媒では、排ガス中に空気中酸素が高度に残留することにより不可能である。

その代わりにディーゼルエンジン及びマーガミックスエンジン、即ち化学量論比を超えて燃焼するエンジンを有する車両では、排ガス中に含まれる窒素酸化物が適切な還元剤（一般にアンモニア）で選択触媒還元（SCR）法で触媒に備えい窒素及び水に圈換されるいわゆる脱硝触媒が使用される。還元剤又は還元剤前駆物質は排ガスの流れ方向に触媒の前で排ガス中に入れられ、次いで排ガスに含まれる窒素酸化物が好適には均質に反応されて触媒に入れられる。

M<sub>max</sub> に相応して還元割分量 M<sub>r</sub> の中間値を求めることができる。この中間値は場合によっては触媒ユニットから脱離される還元割分量 M<sub>ra</sub> だけ減らされるか又は触媒ユニットにより吸着される還元割分量 M<sub>ra</sub> だけ増加される。こうして触媒作用による窒素酸化物の置換に必要な還元割分量 M<sub>r</sub> は排ガス中に含まれる窒素酸化物分量 M<sub>max</sub> のみに従って配置されるのではなく、特に内燃機関の負荷の急激な上昇に際し触媒から脱離される還元割分量 M<sub>ra</sub> で一部補われる。これにより還元割の過配置は回避され、その結果まさに内燃機関の負荷の急激な上昇時に還元割のスリップは完全に回避される。それに対して中間値は吸着される還元割分量 M<sub>ra</sub> だけ増加可能であり、それにより常に窒素酸化物を置換するための還元割が十分存在することになり、更に触媒は還元割の一定の負荷状態に保持される。

脱離及び吸着される還元割分量 (M<sub>r</sub> 及び M<sub>ra</sub>) を正確に求めることは、還元割のスリップを回避し、同時に窒素酸化物を完全に置換するのに十分な還元割分量 M<sub>r</sub> の供給に不可欠である。これを遂行するために M<sub>ra</sub> 及び M<sub>a</sub> を求める際に還元割に対する触媒の比置積容量 C<sub>a</sub> が排ガス温度の上昇と共に低下し、排ガスの圧力の上昇と共に増加するように考慮してもよい。

触媒活性度 k が一定の温度 T (k<sub>max</sub>) に対して最大値に達し、この温度の後では低下する事実を有利に考慮して、触媒の排ガス温度が触媒が最大の触媒活性度 k<sub>max</sub> を有する温度 T (k<sub>max</sub>) よりも低い場合、中間値を排ガス温度の低下と共に下げ、排ガス温度の上昇と共に上げると有利である。このことはまた、触媒の排ガス温度が温度 T (k<sub>max</sub>) よりも高い場合、中間値を排ガス温度の上昇と共に下げ、排ガス温度の低下と共に上げることが意味する。

触媒活性度 k が触媒の排ガス圧力 (絶対圧力) の上昇と共に高まるという別の事実を考慮して、中間値を触媒の圧力損失の上昇と共に (これは絶対圧力の上昇に相当する) 高めるか及び/又は圧力損失の低下と共に下げると有利である。内燃機関の高負荷及び高回転数で高い排ガス空間速度が起こり得るので、触媒に設定されている最大空間速度を超えた場合中間値を下げると有利である。この修正により排ガス中に配置される還元割は触媒内に貯えられ及び/又は触媒による窒素酸化物の浄化の際に消費され、高すぎる排ガスの空間速度によって触媒から運び出されないことが保証される。その際最大空間速度を超えた場合の修正

M<sub>max</sub> と記載する) を求めるには、エンジンの作動に関連するパラメータとして空気質量流量、燃料噴射装置の位置に相応する制御棒ストローク R<sub>G</sub>、絶対圧力及び/又はエンジン回転数が用いられると有利である。これらのパラメータの換出は最近の電子ディゼーゼル制御ではもとと一般に行われているので、そのために多くの場合追加的費用はかからない。質量流量は例えばエンジン回転数、給気圧力又は給気温度の測定により計算上エンジン行程体積を同時に知った上で求められる。こうして窒素酸化物分量 M<sub>max</sub> を公知のエンジンの特性データから作動に関連するパラメータを比較することにより求めることができる。これらの特性データは有利には制御ユニットに格納される。更にこの処置法は特に排ガス導管内の窒素酸化物濃度を測定するための手段としてセンサが組み込まれていない場合にも利用される。

窒素酸化物濃度を測定するためのセンサが設けられている場合排ガスの作動に関連するパラメータとしてはその温度、圧力、質量流量及び/又は窒素酸化物濃度を用いると有利である。その際排ガスの質量流量及び窒素酸化物濃度から触媒に入ってくる窒素酸化物分量 M<sub>max</sub> を求めることができる。また同時に排ガスの温度を知ること、後に示すように、触媒活性度の温度推移に相応して適切な還元割分量 M<sub>r</sub> を求め、排ガス中に配置することができる。

上述の記載に関して更に触媒ユニットの作動に関連するパラメータとしてその温度 T、触媒活性度 k 及び圧力・温度推移、還元割に対する比置積容量 C<sub>a</sub> 及び例えば触媒活性コンパウンドの形状、熱移動及び重量のような物理量を用いると有利である。その際これらのパラメータは有利には制御ユニットに蓄積可能で、即ちメモリに格納することができる。制御ユニットが適切に形成されている場合これらのパラメータにより一つには触媒の瞬時的作動状態についての正確な指示を与えることができる。また一つにはこのようにして例えばエンジンの負荷の急激な上昇 (これは特に激しい排ガス温度の上昇を招く) に際し触媒から単位時間当たり脱離する還元割量 (以後還元割分量 M<sub>r</sub> と記載する) についての正確な情報を与えることができる。更に排ガス温度の低下を伴う負荷の急激な下落では還元割に対して付加的に使用できる触媒の蓄積能力を検出することができる。

本発明の有利な実施形態においては、排ガス中に含まれている窒素酸化物分量

率は駆動空間速度に対する最大空間速度の比率から明らかにすることができる。

還元剤を配置する際に触媒の劣化及び被導作用を考慮して中間値を作動時間 t<sub>1</sub> が増すにつれて減らすと有利である。そうすることによって劣化による触媒活性度の低下及び/又は還元剤に対する触媒の蓄積能力が低下して還元剤のスリップが起きることは回避される。このようなスリップはさもなければ排ガス中に含まれる窒素酸化物分量 M<sub>NOx</sub> にほぼ応じて設定される還元剤分量 M<sub>H2</sub> が変わらない場合には生じることになる。

上述の触媒の劣化及び被導作用を考慮する際更に触媒の温度による劣化作用を考慮するために、中間値を作動時間 t<sub>1</sub> で評価された触媒の排ガス温度に相応して減らすと有利である。このようにして還元剤分量 M<sub>H2</sub> を求める際に作動中の触媒がどのような絶対温度及び温度勾配に曝されたかが考慮される。

本発明の有利な実施態様では内燃機関を駆動する前に触媒ユニットを還元剤及び酸化水素から解放することができる。それにより全ての触媒は内燃機関の始動時には“空”の状態になる。従って制御ユニットは還元剤分量 M<sub>H2</sub> を調整する際に触媒が還元剤を取り込むことに関して厳密に規定された初期条件から出発することができ、これが還元剤を正確に配置することに寄与する。

本発明の特に有利な実施態様では、還元剤供給ユニットに制御ユニットにより調整可能な水性尿素溶液の注入弁が設けられる。これは還元剤を供給するための技術的に簡単な解決法である。水性尿素溶液は簡単に安全に車両に施行することができ、容易にいわゆる加水分解触媒でアンモニア、二酸化炭素及び水に加水分解可能である。更にこの触媒ユニットは排ガスの流れる方向に順次加水分解触媒、脱硝触媒及び場合によっては酸化触媒（これはアンモニアスリップキラーとしてまた炭化水素及び一酸化炭素の触媒反応に使用される）を含んでいる。

本発明方法により作動する装置は種々に構成可能である。これらの有利な実施態様の1つでは、制御ユニットが還元剤分量 M<sub>H2</sub> を求めるために排ガス、触媒及び場合によってはエンジンの作動に関連するあらゆるパラメータのためのメモリを有し、また作動に関連するパラメータをそれらの信号で検出するための手段が還元剤分量 M<sub>H2</sub> に対する適切な記憶値を呼び出し、その際の記憶値は還元剤供給ユニットを制御するため制御ユニットの出力端子に導かれるようにされる。

同様にもう1つの有利な実施態様では、制御ユニットがプログラムにより前記手段により検出される排ガス、触媒及び場合によってはエンジンの作動に関連するパラメータから還元剤分量 M<sub>H2</sub> を求めるマイクロプロセッサ－サブユニットが設けられる。このようにして還元剤分量 M<sub>H2</sub> の実際の算出をソフトウェアで高本となる専門家の知識により行うことができるので、還元剤の分量 M<sub>H2</sub> を求めることは前述の実施態様とは異なり特性曲線の比較で簡単に、かつ場合によってはその上ファジィ論理によって行うことさえできる。特にファジィ論理によって種々の作動に関連するパラメータを相対的にまたその絶対値を還元剤の配置に対するその値に相応して重み付けすることができる。

本発明の他の有利な実施態様は従属請求項に記載されている。

本発明の実施例を5つの図面に基き以下に詳述する。その際

図1は3 0 0 kWで給気冷却されているディーゼルエンジンの窒素酸化物物を含むする排ガス中に還元剤を制御下に投入する排ガス導管の概略図、

図2は温度に関連する脱硝触媒の触媒活性の質的推移を示す図、

図3は温度に関連する還元剤に対する脱硝触媒の比蓄積容量 C<sub>q</sub>の質的推移を示す図、

図4は全作動時間 t<sub>1</sub> に関連する脱硝触媒の触媒活性度 k の質的推移を示す図、及び図5は還元剤分量 M<sub>H2</sub> を求めるための工程のフローチャートを示す。

図1はディーゼルエンジン4に連結されている測定部5を有する3 0 0 kWの給気冷却されるディーゼルエンジン4の排ガス導管2の概略図を示すものである。排ガス導管2内にはもう1つの測定部6、触媒ユニット8及び補助測定部2 0 が順次組み込まれている。触媒ユニット8は排ガス1 0の流れ方向に流入室1 2、加水分解触媒1 4、脱硝触媒1 6及び酸化触媒1 8の順に構成されている。排ガス導管2の他に触媒ユニット8の流入室1 2にはブルーバーナ排ガス導管2 2 及び還元剤2 6を制御下に供給するための調整可能な注入弁2 4を有する還元剤供給導管3 2が接続されている。ブルーバーナ排ガス導管2 2を介して必要に応じてブルーバーナ2 8の熱した排ガス3 6が流入室1 2に導入される。本実施例では水性尿素溶液である還元剤2 6は還元剤タンク3 0内に備置され、還元剤供給導管3 2を介して注入弁2 4に送られる。この注入弁2 4により流入室1 2の

出力端子A<sub>1</sub>を介して還元剤26用の注入弁24が制御され調整される。その際注入弁24により排ガス10に配置される還元剤分量M<sub>1</sub>の調整はエンジン4、排ガス10及び触媒ユニット8の作動に関連するパラメータによって行われる(これについては後に詳述する)。出力端子A<sub>2</sub>を介してブルーバーナー28は必要に応じて投入及び遮断可能である。

還元剤分量M<sub>1</sub>を求めるためのフローチャートは図5に示されている。ディーゼルエンジン4を作動する際まず制御ユニット38により測定部5で測定されるパラメータを輸出することにより排ガス10中の窒素酸化物含有量が求められる。これは特にマイクログロブセッササブユニット40内で空気質量流量LM、制御棒ストロークCP、給気圧力LD及びエンジン回転数MDのパラメータの特性曲線の比較により窒素酸化物分量M<sub>max</sub>をハードウェア又はソフトウェアにより、例えばドイツ連邦共和国特許公開公開第3615021号明細書に記載されているようにして求められる。

例えば排ガス温度AT、排ガス圧力AP、排ガス質量流量AM及び窒素酸化物濃度C<sub>max</sub>のような排ガスの作動に関連するパラメータから窒素酸化物分量に対する値M<sub>max</sub>に相応して還元剤分量M<sub>1</sub>のための第1の中間値Z<sub>1</sub>(M<sub>1</sub>)が求められる。

引続き測定部6、20での排ガス10の温度の測定に基づき制御ユニット38により触媒ユニット8の温度KTを、例えば触媒ユニット8の熱移動を計算により平均値の形成又は微分方程式の解分により求める。触媒ユニット8の触媒活性度kの圧力及び温度推移k(p)及びk(T)を比較することによって(これは例えば図2による温度から得られる)触媒活性度が求められる。触媒ユニット8がその最大触媒活性度k<sub>max</sub>を示している温度T(k<sub>max</sub>)及び圧力p(k<sub>max</sub>)に対してこのことは制御ユニット38内に、最初に排ガス10中に含まれている窒素酸化物M<sub>max</sub>を基準として化学量論比を若干下回る還元剤分量M<sub>1</sub>の第2の中間値Z<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)がまず形成されることを意味する。この温度T(k<sub>max</sub>)を下回るか又は上回る温度に対しては触媒活性度kの低下に応じて(図2参照)この第

図面に対して孔明き板34により区切られている領域内の還元剤26は流入室12に注入される。排ガス10及び場合によってはブルーバーナ排ガス36は流入室12内のこの領域の外側に入る。これらの排ガスは孔明き板34についている孔を通過し、その際流入室12内に注入された還元剤26をさらって行く。このようにして還元剤26が流入室12の壁面上に不都合に沈積することは回避される。

排ガス10内に配置される還元剤分量M<sub>1</sub>を調整するために制御ユニット38はマイクログロブセッササブユニット40を備えている。入力端子E<sub>1</sub>~E<sub>4</sub>を介して制御ユニット38は還元剤分量M<sub>1</sub>を適切に調整するのに必要な作動に関連するパラメータを輸出する。一連のセンサから成る測定部5により空気質量流量、ディーゼル噴射装置の位置に相当する制御棒ストローク、ディーゼルエンジン4の給気圧力及び回転数が輸出される。これらのデータは入力端子E<sub>1</sub>に導かれる。

入力端子E<sub>2</sub>には(例えばもう1つの測定部6により測定される)排ガス10の作動に関連するパラメータ、ここではその温度、圧力及び質量流量が導かれる。本実施例では質量流量及び圧力は入力端子E<sub>1</sub>にあるディーゼルエンジン4のパラメータから算出される。圧力及び質量流量ももう1つの測定部6内の個別センサを介して測定することも可能であろう。

入力端子E<sub>3</sub>には触媒ユニット8の後方の補助測定部20により測定される排ガス10の温度が導かれる。

入力端子E<sub>4</sub>には触媒ユニット8の作動に関連するパラメータ、即ちその触媒活性度及び圧力・温度推移、還元剤26に対する比蓄積容量C<sub>1</sub>及び例えば触媒活性コンパウンドの質量、形状及び熱移動のような物理量が導かれる。これらのパラメータは例えば触媒ユニット8を構うものとして補助プロピデーディスク44に格納することができる。これらのパラメータは制御ユニット38に組み込まれているディスクドライバ42によりマイクログロブセッササブユニット40に格納することができる。

2 の中間値  $Z_1$  ( $M_1$ ) は下げられる。この第 2 の中間値の過剰は触媒活性度の圧力の推移との適合に加えられる。その際圧力の推移は触媒の絶対圧力が増すにつれて上昇する。

触媒ユニット 8 の還元剤 26 に対する圧力と温度に依存する比蓄積容量  $C_1$  ( $p$ ) 及び  $C_1$  ( $T$ ) の量的関係を考慮して (その予想される温度推移  $C_1$  ( $T$ ))

は例えば質的に図 3 に示されている)、正の時間的溫度変化により触媒ユニット 8 から脱離する還元剤分量  $M_1$  が制御ユニット 38 により求められる。この分量だけ先に形成された第 2 の中間値が下げられ、これは更に実際に触媒ユニット 8 に入られる正味の還元剤分量  $M_1$  に相当することになる。このことは特に、ディーゼルエンジン 4 に  $\dot{Q}$  荷が急激に加わると、排ガス温度  $A_T$ 、排ガスの窒素酸化物含有量  $C_{NOx}$  及び質量流量  $A_M$  が部分的に激しく上昇し、触媒ユニット 8 内で窒素酸化物の置換に必要な還元剤量がますます少なくとも部分的に触媒ユニット 8 から脱離される還元剤分量  $M_1$  により補され、それによりますます相応する値かな還元剤 26 が注入弁 24 により流入室 12 に注入される。同様に負荷が急激に減少すると、次に起こる温度低下及び還元剤 26 の脱離作用が強められて、即ち吸着される還元剤分量  $M_1$  に応じて、触媒ユニット 8 を常に好ましい充満状態 (一般に最高の充満状態とは異なるが) に保持するために入ってくる窒素酸化物分量  $M_{NOx}$  に相当するよりも多くの還元剤 26 が供給される。

しかし負荷が急激に減少する場合に還元剤 26 の配量を増加して触媒ユニット 8 に実際に温度低下が生じるのが予期されるのに対し、 $\dot{Q}$  荷の急激な上昇の際には既に制御棒ストローク G P の最大時 (即ちアクセルペダルを強く踏んだ状態) に還元剤 26 の配量の中止が触媒ユニット 8 の温度  $T$  が上がるのを待たずに行われる。見込まれる温度上昇は制御ユニット 38 により作動に関連するデータに基づき予め計算される。これらの場合に触媒ユニット 8 が還元剤 26 で過飽和されることはこうして有効に防止される。

注入弁 24 により流入室 12 に入られる還元剤 26 は排ガス 10 により加水分解触媒 14 に供給される。そこで本実施例で使用される水性尿素溶液がアンモニア、二酸化炭素及び水に加水分解される。この加水分解は加水分解触媒 14 内

に含まれる貴金属成分とそこを支配する高温により起こる。窒素酸化物はアンモニアと共に脱離触媒 16 の触媒活性物質と接触することにより窒素と水とに置換される。ここで炭化水素も 300°C 以上の温度で既に大部分が触媒により置換される。脱離触媒 16 の次にある炭化触媒 18 では、なお排ガス 10 中に含まれる炭化水素及び一酸化炭素の触媒による置換並びに場合によっては生じる僅かなアンモニアのスリップの触媒によるアフターバーニングが達成される。

場合によっては還元剤分量  $M_1$  を求めるためもう 1 つの工程を行ってもよい。触媒ユニット 8、特に脱離触媒 16 の劣化及び脱離作用を考慮して本実施例では図 4 に示してある全作動時間  $t_{1s}$  に関連する触媒活性度  $k$  の質的推移を例えば触媒ユニット 8 の作動に関連するパラメータについて制御ユニット 38 に格納する。この結果排ガス中に含まれる窒素酸化物分量  $M_{NOx}$  に相応して排ガス中に添加される還元剤分量  $M_1$ 、即ちまず第 2 の中間値  $Z_1$  ( $M_1$ ) が全作動時間  $t_{1s}$  が増すにつれて減らされることになる。このことは、触媒ユニット 8 が例えば初期活性度  $k_{01}$  の辛うじて半分になる作動時間  $t_{0.5s}$  (図 4 参照) に達した時点でディーゼルエンジン 4 の運転者に制御ユニット 38 から触媒ユニット 8 の交換の要請を受け取るようにすることにより排除できる。その原作用中に触媒ユニット 8 を支配している熱負荷をその劣化に関連して一層厳しく考慮するために、補助的又は選択的に第 2 の中間値  $Z_1$  ( $M_1$ ) から導かれる第 2 の中間値  $Z_2$  ( $M_2$ ) に比べて減らされている第 3 の中間値  $Z_3$  ( $M_3$ ) を作動時間  $t_{1s}$  で評価される触媒ユニット 8 の排ガス温度に応じて求めることができる。更にマイクロプロセッササブユニット 40 は例えば触媒ユニット 8 の温度  $K T$  の時間的推移についての積分を計算することができる。

測定部 20 のアンモニアセンサを利用できる場合 (又は場合によってはここには示されていない触媒区分間の測定部を補足して) 触媒のパラメータを制御及び場合によっては訂正してもよい。確定された閾値を下回る場合同様に触媒ユニット 8 の交換の要請を報知することができる。

形成された第 3 の中間値  $Z_3$  ( $M_3$ ) を更に訂正するには本実施例では選択的に触媒ユニット 8 内の排ガス 10 の空間速度  $R C$  を考慮することによって行う。そ



の際触媒ユニット 8 はその形状に基づき導出される最大空間速度  $R_{C_{max}}$  に設定されている。触媒ユニット 8 内のこの排ガスが最大空間速度を超える場合には第 3 の中間値  $Z_1$  ( $M_1$ ) を減らし、それにより還元剤 2 6 は排ガス 1 0 と共に触媒ユニット 8 を "吹き抜け"、その結果不所望なアンモニアスリップを生じることが回避される。この減量は例えば瞬時的に支配する排ガスの空間速度に対する最大空間速度の割合に基づいて行うことができる。

これまでの説明を振り返って要約するならば本発明は、触媒活性度の圧力及び

温度推移  $k$  ( $p$ ) 及び  $k$  ( $T$ )、圧力及び温度に依存する比蓄積容量  $C_t$  ( $p$ ) 及び  $C_t$  ( $T$ )、排ガスの空間速度  $R$   $G$  及び劣化及び放毒作用を考慮することに  
より、また例えば空気質量流量  $L$   $M$ 、制御圧力  $L$   $D$ 、回転数  $M$   $D$ 、排ガス温度  $A$   $T$ 、排ガス質量流量  $A$   $M$  のような作動に関連するパラメータを同時に監視することにより排ガス中に配置される還元剤分量  $M_1$  の本発明による調整が達成され、ディーゼルエンジン 4 の各々の作動状態に対して無視し得るほど僅かなアンモニアスリップで窒素化合物に対して最大限の分離率を実現するものである。

この調整方法を更に改善するため、排ガスの温度  $A$   $T$  が図 2 による温度  $T_{min}$  を下回るか又は図 2 による温度  $T_{max}$  を上回る場合、排ガスに含まれる窒素化合物分量  $M_{max}$  に相応して排ガス 1 0 中に配置される還元剤分量  $M_1$  を安全の観点から単にするように考慮してもよい。その際どの温度が  $T_{min}$  でどの温度が  $T_{max}$  であるかはその都度使用される触媒ユニット 8 の触媒活性度  $k$  の圧力及び温度推移に依存するものである。本実施例で選択される脱硝触媒 1 6 としてはその触媒活性物質である酸化チタン  $TiO_2$  及び 1 個又は複数個の添加物である  $V-MoO_5$ 、 $Ze$ 、(式中  $x, y \geq 1; x+y < 1.2$  及び  $z \leq 1$ )、酸化タンゲステン  $WO_3$ 、酸化モリブデン  $MoO_3$  及び酸化バナジウム  $V_2O_5$  を含んでおり、温度  $T_{min}$  は約 240℃であり、温度  $T_{max}$  は約 550℃である。この温度の枠内ではアンモニアのスリップ並びに不所望なアンモニアの反応は排ガス中に含まれる窒素化合物並びに例えば気体  $N_2O$  のような不所望な窒素化合物の形成と共に極めて良好に回避できる。

このことから選択触媒還元法によって排ガス 1 0 の  $T_{min}$  以下又は  $T_{max}$  以上の温度では排ガス 1 0 に含まれている窒素化合物を全く置換しないか又はごく僅かにしか置換しないことがわかる。  $T_{min}$  の温度を下回る場合ディーゼルエンジン 4 の排ガス温度が  $T_{min}$  温度以下の自前状態ではごく僅かな窒素化合物が形成されるに過ぎないので、この欠点はそれほどやっかいなものではない。このような排ガス中に含まれる窒素化合物の少なくとも一部を処理するには排ガス 1 0 を少なくとも部分的にここには図示されていないターボスーパチャージャーの過給タービンを通流させた後ディーゼルエンジン 4 の吸気中に再貫流させることができる。

できる。

排ガス 1 0 の温度  $T$  が  $T_{min}$  温度以上である場合には排ガスを冷却する手段を接続して排ガス 1 0 の温度を再び温度  $T_{min}$  以下に下げることができる。これは例えば排ガス 1 0 をここには図示されていない冷却区間、例えば空気/空気-熱交換器に導入することによって、又は排ガス導管 2 の 1 区間に逆流冷却器を取り付けることによって及び/又は排ガス 1 0 内に水を注入することにより実施可能である。

一定の初期値の脱硝率  $M_1$  から出発することができるよう、ディーゼルエンジン 4 を作動する前に触媒ユニット 8 を還元剤 2 6 及び酸化水素から解放すると有利である。このことは同時に、還元剤 2 6 の配置時に還元剤のスリップを回避するのに利用できる安全の余地を高める。この触媒ユニット 8 を "空にする" は例えば有効作動に引続いてブルーバーナ 2 8 を投入した状態で短時間の無負荷運転によって及び/又はディーゼルエンジン 4 を始動する前にブルーバーナ 2 8 を投入することによって行うことができる。

図 5 により行われる還元剤分量  $M_1$  を求める方法は公知の制御ユニット、例えばハイブリットベースの計算機によって秒単位で繰り返して行うことができる。排ガス 1 0 の窒素化合物濃度及び流量を測定するためのセンサを有する測定部 6 が提供されている場合は図 1 に比べて構造が簡化になる。なぜなら触媒ユニット 8 に入ってくる窒素化合物分量  $M_{max}$  はこの場合直接排ガス 1 0 の流量及び窒素化合物濃度から求められるので、ディーゼルエンジン 4 の入力端子  $E_1$  に関する

る流量の検出が必要となる。しかし図 1 について説明した方法並びに図

1 に示した還元剤 26 をディーゼルエンジン 4 の窒素酸化物含有排ガス 10 に配

属する装置は他の点ではそのままにできる。

測定部 6 及び 20 が窒素酸化物濃度を測定するセンサ又は窒素酸化物及び還元

剤濃度に対するセンサを有している場合、還元剤分量  $M_2$  の調整は殆ど無意味

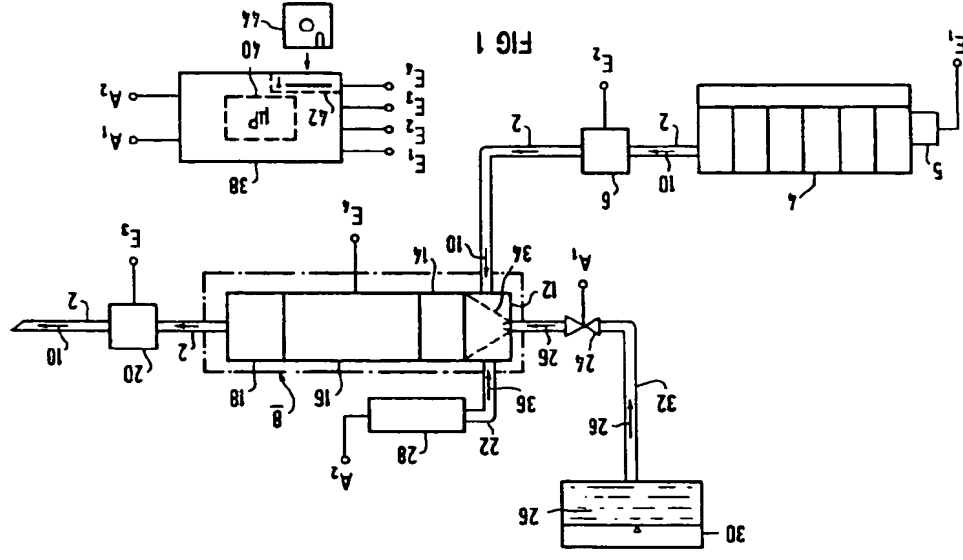
である。即ち還元剤分量  $M_1$  は排ガス 10 中の窒素酸化物濃度に基づき調整する

ことができ、触媒ユニット 8 の後方にある測定部 20 で測定される排ガス 10

中の窒素酸化物及び還元剤濃度によって制御ユニット 38 を使用して例えばミリ

秒範囲で再調整可能であるからである。

【図 1】



【图 5】

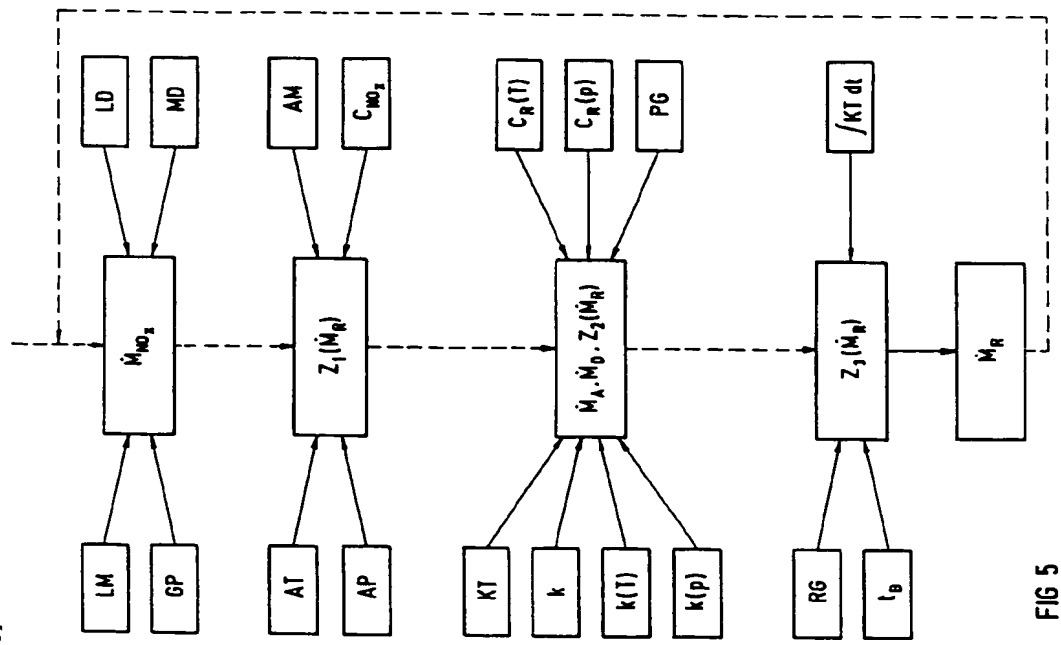


FIG 5

【图 2】

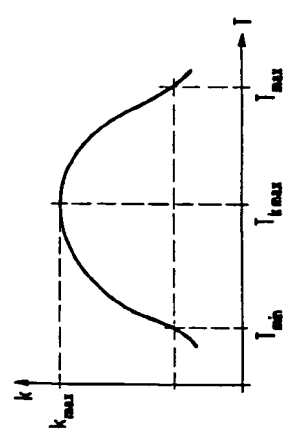


FIG 2

【图 3】

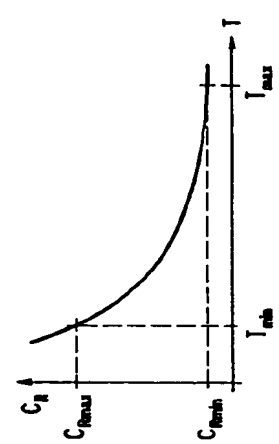


FIG 3

【图 4】

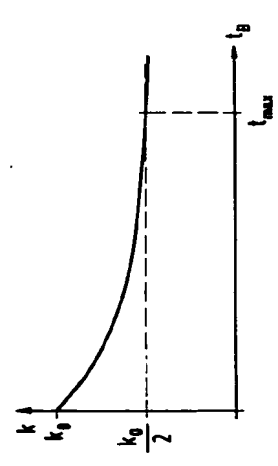


FIG 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Int. App. No. PCT/DE 94/00463
Category	Class of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Referred to claim No.
A	GB.A.2 132 112 (GENERAL ELECTRIC) 4 July 1984	

Form PCT ISA/IB (publication of results sheet) (July 1993)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. App. No. PCT/DE 94/00463		
A. CLASSIFICATION SUBJECT MATTER IPC 5 F01M3/20 F01N9/00 B01D53/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELD OF SEARCHING Nucleonics classification searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 F01N B01D		
Documentation searched other than literature documentation to the extent that such documentation is included in the fields searched		
References cited have been contained during the international search (name of date base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Class of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Referred to claim No.
P, X	DE, C, 42 17 552 (MERCEDES-BENZ) 19 August 1993 see column 2, line 18 - line 60; figure 1	1-4, 15, 17-19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 139 (M-034) 30 September 1980 & JP, A, 55 093 917 (UNITIKA) 16 July 1980 see abstract	1, 15
A	DE, A, 37 04 030 (RURHGA) 18 August 1988 see column 1, line 35 - line 65; figure 1	1, 15
A	US, A, 4 403 473 (GLADDE) 13 September 1983 see column 6, line 44 - column 7, line 16; figure 4	1, 15
A	DE, A, 37 21 572 (JENBACHER) 11 February 1988 -/-	
D. SUMMARY OF THE INVENTION		
Further documents are listed in the continuation of this list. Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the prior art of the art which is not considered to be particularly relevant "E" document which is pertinent to the prior art of the art which is not considered to be particularly relevant "F" document which may have priority claims or priority documents or which is cited to establish the publication date of another document "G" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "H" document published prior to the international filing date but not taken into account for prior art purposes "I" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "J" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "K" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "L" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "M" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "N" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "O" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "P" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "Q" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "R" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "S" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "T" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "U" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "V" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "W" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "X" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "Y" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes "Z" document published after the international filing date but not taken into account for prior art purposes		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 June 1994		18.07.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 18117, Munich 2 D-85205, Munich, Germany Fax: (+31-70) 440 2040, Telex: 31 431 epa de, Fax: (+31-70) 440 2040		Authorized officer Sideris, M

Form PCT ISA/IB (continued sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent documents cited in search report				Publ. and Application No.	
Publication date				PCT/DE 94/00463	
Patent family member(s)				Publication date	
DE-C-4217552	19-08-93	FR-A- 2691645	03-12-93		
		GB-A- 2267365	01-12-93		
DE-A-3704030	18-08-88	NONE			
US-A-4403473	13-09-83	NONE			
DE-A-3721572	11-02-88	AT-B- 385915	10-06-88		
GB-A-2132112	04-07-84	US-A- 4473536	25-09-84		
		US-A- 4473537	25-09-84		
		JP-B- 3042930	28-06-91		
		JP-A- 5913432	02-08-84		
		NL-A- 8304427	16-07-84		

Form PCT/ISA, 210 (latest family sheet) (July 1993)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> F I B O I D 53/36 Z A B  
F O I N 9/00  
【要約の続き】  
て排ガス中の窒素酸化物の低減に使用可能である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**